

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-025555

(43)Date of publication of application : 25.01.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
C01G 45/00
C01G 49/00
H01M 4/02
H01M 10/36

(21)Application number : 2000-204205

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 05.07.2000

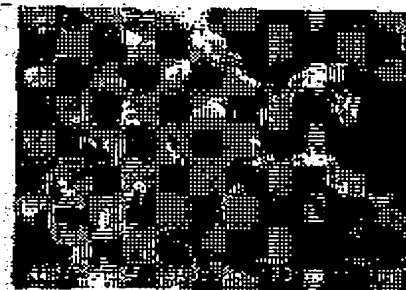
(72)Inventor : NAKANO HIDEYUKI
AOKI YOSHIFUMI
UKIYOU YOSHIO**(54) MAGNESIUM COMPOUND OXIDE FOR MAGNESIUM SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, ITS MANUFACTURING METHOD, AND MAGNESIUM SECONDARY BATTERY USING IT**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an active material in which storage and desorption of magnesium are possible reversibly, and a manufacturing method of the active material, and to provide a locking chair type magnesium secondary battery of a new type using magnesium as a carrier.

SOLUTION: The active material is a magnesium compound oxide having a crystal structure of a stratified structure, expressed in a composition formula $MgxM11-yM2yO2$, or $MgxM11-yM2yO2.nH2O$ (M1 is at least one sort chosen from Mn, Fe; M2 is at least one sort chosen from transition metal excluding the above M1 and A1), and after compounding $AzM11-yM2yO2$, or $AzM11-yM2yO2.nH2O$ (A is alkali metal) as a precursor, that is compounded by ion-exchanging in magnesium salt solution. The secondary battery is constituted using the active material as a positive electrode active material.

図面代用写真



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-25555
(P2002-25555A)

(43) 公開日 平成14年1月25日 (2002.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 0 2
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00	4 G 0 4 8
	49/00	49/00	A 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	A 5 H 0 5 0
10/36		10/36	Z
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 17 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-204205 (P2000-204205)

(22) 出願日 平成12年7月5日 (2000.7.5)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 中野 秀之

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 青木 良文

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物、その製造方法およびそれを用いた
マグネシウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 マグネシウムを可逆的に吸蔵・脱離可能な活物質材料を提供し、またその活物質材料の製造方法を提供する。マグネシウムをキャリアとした新しいタイプのロッキングチェア型マグネシウム二次電池を提供する。

【解決手段】 その活物質材料は、組成式 $Mg_x M1_{1-x} M2_y O_z$ または $Mg_x M1_{1-x} M2_y O_z \cdot nH_2O$ ($M1$ は Mn 、 Fe から選ばれる少なくとも1種; $M2$ は前記 $M1$ を除く遷移金属、 Al から選ばれる少なくとも1種) で表され、結晶構造が層状構造を有するマグネシウム複合酸化物であり、前駆体である $A_x M1_{1-x} M2_y O_z$ または $A_x M1_{1-x} M2_y O_z \cdot nH_2O$ (A はアルカリ金属) を合成した後、それらを Mg 塩水溶液中でイオン交換して合成する。その活物質材料を正極活物質に用いて二次電池を構成する。

図面代用写真



【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 $Mg_x Ml_{1-y} M2_y O_z$ または $Mg_x Ml_{1-y} M2_y O_z \cdot nH_2O$ (Ml はMn、Feから選ばれる少なくとも1種； $M2$ は前記M1を除く遷移金属、Alから選ばれる少なくとも1種； $0 < x \leq 0.5$ ； $0 \leq y < 0.4$ ； n は0.4～0.6)で表され、結晶構造が層状構造を有するマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物。

【請求項2】 前記M1はMnであり、組成式 $Mg_x Mn_{1-y} M2_y O_z$ または $Mg_x Mn_{1-y} M2_y O_z \cdot nH_2O$ で表される請求項1に記載のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物。

【請求項3】 前記M2はAlであり、組成式 $Mg_x Ml_{1-y} Al_y O_z$ または $Mg_x Ml_{1-y} Al_y O_z \cdot nH_2O$ ($y > 0$)で表される請求項1に記載のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物。

【請求項4】 水和水を含まず、組成式 $Mg_x Ml_{1-y} M2_y O_z$ で表される請求項1に記載のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物。

【請求項5】 組成式 $Mg_x Ml_{1-y} M2_y O_z$ または $Mg_x Ml_{1-y} M2_y O_z \cdot nH_2O$ (Ml はMn、Feから選ばれる少なくとも1種； $M2$ は前記M1を除く遷移金属、Alから選ばれる少なくとも1種； $0 < x \leq 0.5$ ； $0 \leq y < 0.4$ ； n は0.4～0.6)で表され、結晶構造が層状構造を有するマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物の製造方法であって、

組成式 $A_z Ml_{1-y} M2_y O_z$ または $A_z Ml_{1-y} M2_y O_z \cdot nH_2O$ (A はアルカリ金属から選ばれる少なくとも1種； $0 < z \leq 1$)で表され、結晶構造が層状構造を有するアルカリ金属複合酸化物を合成するアルカリ金属複合酸化物合成工程と、

前記アルカリ金属複合酸化物をMg塩水溶液中でイオン交換して、前記マグネシウム複合酸化物を合成するマグネシウム複合酸化物合成工程とを含んでなるマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物の製造方法。

【請求項6】 前記アルカリ金属複合酸化物合成工程は、前記M1を陽イオンとする塩を水に溶解したM1塩水溶液と、必要に応じて混合するM2を陽イオンとする塩を水に溶解したM2塩水溶液と、 AOH を H_2O 水溶液に溶解したアルカリ金属水酸化物 H_2O 水溶液とを混合して混合溶液とし、該混合溶液中に組成式 $A_z Ml_{1-y} M2_y O_z \cdot nH_2O$ で表される前記アルカリ金属複合酸化物を析出させる析出工程を含んだ請求項5に記載のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物の製造方法。

【請求項7】 組成式 $Mg_x Ml_{1-y} M2_y O_z$ で表される前記マグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物の製造方法であって、

前記アルカリ金属複合酸化物合成工程は、

前記析出工程後、析出した前記組成式 $A_z Ml_{1-y} M2_y O_z \cdot nH_2O$ で表されるアルカリ金属複合酸化物を析出後の前記混合溶液中において70℃以上の温度で熟成させ、組成式 $A_z Ml_{1-y} M2_y O_z$ で表される前記アルカリ金属複合酸化物を生成する水熱工程を含んでなる請求項6に記載のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物の製造方法。

【請求項8】 組成式 $Mg_x Ml_{1-y} M2_y O_z$ または $Mg_x Ml_{1-y} M2_y O_z \cdot nH_2O$ (Ml はMn、Feから選ばれる少なくとも1種； $M2$ は前記M1を除く遷移金属、Alから選ばれる少なくとも1種； $0 < x \leq 0.5$ ； $0 \leq y < 0.4$ ； n は0.4～0.6)で表され、結晶構造が層状構造を有するマグネシウム複合酸化物を、正極活物質として用いたマグネシウム二次電池。

【請求項9】 支持塩となるマグネシウム塩を水に溶解した水系電解液を含んで構成される請求項8に記載のマグネシウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マグネシウムをキャリアとするロッキングチェア型のマグネシウム二次電池を構成することのできる正極活物質用マグネシウム複合酸化物、その製造方法、およびそれを正極活物質として構成されるロッキングチェア型のマグネシウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】パソコン、ビデオカメラ、携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器、通信機器の分野では、これらの機器に用いる電源として、リチウム二次電池が実用化され広く普及するに至っている。このリチウム二次電池は、一般に、正極活物質に $LiCoO_2$ 、リチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極と、負極活物質に金属リチウム、炭素材料等を用いた負極と、リチウム塩を支持塩としてこれを有機溶媒に溶解した電解液とから構成されており、充電時には正極から脱離したリチウムが負極に吸蔵され、逆に放電時には負極から脱離したリチウムが正極に吸蔵されるという電池反応を繰り返す二次電池である。つまり、リチウムをキャリアとするロッキングチェア型の二次電池である。

【0003】このリチウム二次電池は、負極活物質として用いる金属リチウムあるいは炭素材料はリチウムとの反応電位が低く、また、電解液に非水系の電解液を利用していることから、作動電圧が高く、高エネルギー密度であるという利点を有し、小型携帯機器用電源として、その用途を急速に拡大している。

【0004】しかし、リチウム二次電池のキャリアとなるリチウムは極めて活性であり、例えば空气中で水分と反応して燃焼するといった危険性がある。このことは、リチウム二次電池の製造工程において、水分のないドラ

イな環境といった充分な配慮を必要とし、製造コストの増大にもつながっている。そこで、キャリアとなる物質を変更した新しいタイプのロッキングチェア型二次電池が待ち望まれている。

【0005】本発明者は、リチウムに代え、マグネシウムをキャリアとしたロッキングチェア型二次電池を模索した。これまで、マグネシウムを用いた電池は、例えば特開平5-225978号公報に示すように、放電のみが可能で一次電池しか存在していない。この理由は、マグネシウムを可逆的に吸蔵・脱離可能な良好な正極活物質が見出されていないためである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、鋭意研究、度重なる実験の結果、一部のマグネシウム複合酸化物がマグネシウムを吸蔵・脱離可能な正極活物質となり得るとの知見を得た。本発明は、この知見に基づくものであり、マグネシウムをキャリアとした新しい着想のロッキングチェア型二次電池を構成することができる正極活物質材料を提供することを課題とし、また、その簡便な製造方法を提供することを課題とし、さらに、この正極活物質材料を用いて構成したマグネシウム二次電池を提供することを課題としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】(1)本発明のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物は、組成式 $Mg_xMl_{1-y}M_2O_z$ または $Mg_xMl_{1-y}M_2O_z \cdot nH_2O$ (Ml は Mn 、 Fe から選ばれる少なくとも1種； M_2 は前記 Ml を除く遷移金属、 Al から選ばれる少なくとも1種； $0 < x \leq 0.5$ ； $0 \leq y < 0.4$ ； n は $0.4 \sim 0.6$)で表され、結晶構造が層状構造を有することを特徴とする。

【0008】このマグネシウム複合酸化物は、例えばリチウム二次電池用正極活物質として用いられている $LiCoO_2$ の結晶構造である層状岩塩構造と類似の結晶構造を有する。層状岩塩構造 $LiCoO_2$ は、六方晶系の結晶構造であり、この結晶構造は、リチウム原子からなる層(Li 層)－酸素原子からなる層(O 層)－コバルト原子からなる層(Co 層)－酸素原子からなる層(O 層)の順に各層が繰り返して積層された結晶構造である。本発明のマグネシウム複合酸化物は、マグネシウム原子からなる層(Mg 層)－ O 層－ Ml 原子からなる(M_2 が存在する場合は M_2 原子を含む、以下同様)層(Ml 層)－ O 層の順に各層が繰り返して積層された結晶構造となっており、 Co 層が Ml 層に対応し、あたかも Li 層が Mg 層に置き換わった結晶構造となっている。なお、水和水を含む場合、 O 層－ Ml 層－ O 層の3層を複合層と呼ぶ場合において、複合層と複合層との層間に二重の層を形成して存在し、その水和水の層間にマグネシウム層が位置する構造となる。

【0009】このような結晶構造を有する本発明のマグ

ネシウム複合酸化物では、その Mg 層に存在するマグネシウム原子がイオンとなって脱離し、逆に、マグネシウムイオンが Mg 層のサイトに吸蔵されるといった可逆的反応が容易に実現される。したがって、本発明のマグネシウム複合酸化物は、マグネシウムをキャリアとしたロッキングチェア型の二次電池を構成することのできる良好な正極活物質材料となる。

(2)本発明のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物の製造方法は、上記本発明のマグネシウム複合酸化物を製造するための製造方法であって、組成式 $A_zMl_{1-z}M_2O_z$ または $A_zMl_{1-z}M_2O_z \cdot nH_2O$ (A はアルカリ金属から選ばれる少なくとも1種； $0 < z \leq 1$)で表され、結晶構造が層状構造を有するアルカリ金属複合酸化物を合成するアルカリ金属複合酸化物合成工程と、そのアルカリ金属複合酸化物を Mg 塩水溶液中でイオン交換して、上記本発明のマグネシウム複合酸化物を合成するマグネシウム複合酸化物合成工程とを含んでなることを特徴とする。

【0010】上記本発明のマグネシウム複合酸化物は、その製造方法を特に限定するものではないが、上記本発明の製造方法によって製造することができる。つまり、本発明の製造方法は、まず最初に上述した六方晶系の層状岩塩構造を有する $A_zMl_{1-z}M_2O_z$ または $A_zMl_{1-z}M_2O_z \cdot nH_2O$ を合成した後、この $A_zMl_{1-z}M_2O_z$ または $A_zMl_{1-z}M_2O_z \cdot nH_2O$ のアルカリ金属層(A 層)に存在するアルカリ金属をマグネシウムとイオン交換することで、 Mg 層－ O 層－ Ml 層－ O 層の順に各層が繰り返して積層された上述の結晶構造を有する本発明のマグネシウム複合酸化物を製造する方法である。 Mg 塩水溶液中でのイオン交換は極めて簡便なプロセスであることから、本発明の製造方法は、簡便かつ安価な製造方法となる。

(3)本発明のマグネシウム二次電池は、上記本発明のマグネシウム複合酸化物を正極活物質として用いることを特徴とする。上記本発明のマグネシウム複合酸化物を正極活物質として用いることで、マグネシウムをキャリアとした新しいタイプのロッキングチェア型二次電池を実現するものである。

【0011】リチウム二次電池が極めて活性なリチウムをキャリアとするのと異なり、本発明のマグネシウム二次電池ではキャリアをマグネシウムとすることから、二次電池の製造工程において水分のないドライな環境を必要とせず、製造コスト面および製造時における安全面において優れた二次電池となる。

【0012】また、本発明のマグネシウム二次電池では、負極活物質に金属マグネシウム、マグネシウム合金等を用いることができる。そのため、リチウム二次電池では実現できなかった負極と電池ケースの一体化、つまり、負極活物質となるマグネシウム等にて電池ケースを作製することができ、かなりの軽量化を図ることができ

るというメリットを有する。

【0013】さらにまた、リチウム二次電池においてはリチウム塩を有機溶媒に溶解した非水系電解液を使用しなければならなかったが、本発明のマグネシウム二次電池では、支持塩としてのマグネシウム塩を水に溶解した水系電解液をも使用できる。したがって、この場合、不燃性の構成要素によって二次電池が構成できることから、本発明のマグネシウム二次電池は安全性に優れた二次電池となる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物、それを製造するための本発明の製造方法、それを正極活物質に用いた本発明のマグネシウム二次電池のそれぞれの実施形態について詳しく説明する。

(1) マグネシウム複合酸化物

(a) 組成

本発明のマグネシウム複合酸化物は、水和水を含まない場合、その組成を $Mg_xMl_{1-y}M2_yO_z$ (Ml は Mn 、 Fe から選ばれる少なくとも1種； $M2$ は前記 Ml を除く遷移金属、 Al から選ばれる少なくとも1種； $0 < x \leq 0.5$ ； $0 \leq y < 0.4$)とする。また、本発明のマグネシウム複合酸化物は水和水(層間水)を含むものでもよく、その場合 $Mg_xMl_{1-y}M2_yO_z \cdot nH_2O$ (n は $0.4 \sim 0.6$)という組成式となる。

【0015】具体的に組成式 $Mg_xMl_{1-y}M2_yO_z$ には、中心金属 Ml のサイトを他元素で置換せず、かつ、中心金属 Ml を Mn とする Mg_xMnO_z 、 Fe とする Mg_xFeO_z 、 Mn および Fe の両者を $a : 1-a$ の比とする $Mg_xMn_aFe_{1-a}O_z$ ($0 < a < 1$)が含まれる。また、中心金属 Ml のサイトの一部を $M2$ で置換した $Mg_xMl_{1-y}M2_yO_z$ ($y > 0$)も含まれ、この場合 $M2$ は Ml を除く遷移金属および Al から選ばれる1種単独で置換するものでもよく、2種以上で置換するものであってもよい。

【0016】中心金属となる Ml には、 Mn および Fe を選択できるが、 Mn には、 Fe と比較して3価が安定であり、結晶性が良好なつまり安定化した層状構造を有するマグネシウム複合酸化物を得ることができるという利点があることから、この利点を考慮する場合、 Ml を Mn とすることが望ましい。また、 Fe には、資源量が多く安価であるという利点があることから、この利点を考慮する場合、 Ml を Fe とすることが望ましい。

【0017】中心金属 Ml のサイトの一部を置換する $M2$ は、マグネシウム複合酸化物の結晶構造を安定化する機能を果たし、 Al および Ml を除く遷移金属から選ばれる少なくとも1種であるが、具体的には、 Al 、 Co 、 Ni 等を選択できる。 Co 、 Ni には層状構造を安定化するという利点があることから、この利点を考慮する場合、 $M2$ を Co 、 Ni のうちの少なくとも1種とするこ

とが望ましい。また、 Al には3価で安定である、固溶量が多いという利点があることから、この利点を考慮する場合、 $M2$ を Al とすることが望ましい。

【0018】マグネシウム複合酸化物中の Mg の存在割合、つまり $Mg_xMl_{1-y}M2_yO_z$ における x の値は、 $0 < x \leq 0.5$ となる。 $x = 0$ 、 $x > 0.5$ となる組成は理論上考えられない。二次電池中において正極活物質として機能する場合、その充電状態によって x の値は変化する。正極活物質としてより良好な機能を果たすためには、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ であることがより望ましい。

【0019】中心金属の $M2$ での置換割合、つまり $Mg_xMl_{1-y}M2_yO_z$ における y の値は、 $y < 0.4$ とする。 $y \geq 0.4$ の場合は、中心金属である Ml が層間に位置するランダム構造となりやすく、後述する Mg 層- O 層- Ml 層- O 層という層状構造の周期性がなくなり、正極活物質としての性能が低下するからである。なお、より良好な特性の正極活物質とするには、 $y \leq 0.2$ とするのが望ましい。

【0020】なお、本発明のマグネシウム複合酸化物では、その製造工程において、不可避免的に結晶中に若干の不純物が侵入する場合もある。したがって、本発明のマグネシウム複合酸化物を表す組成式 $Mg_xMl_{1-y}M2_yO_z$ または $Mg_xMl_{1-y}M2_yO_z \cdot nH_2O$ は、このような不可避の不純物を含むことを排除するものではない。同様に、本明細書中に記載されている種々の組成式についても、不可避の不純物を含むことを排除するものではない。

【0021】(b) 結晶構造

本発明のマグネシウム複合酸化物は、その結晶構造を層状構造とする。ここでいう層状構造とは、六方晶系に属する層状構造で、いわゆるパーネサイト型の結晶構造を意味する。同じ原子あるいは同種の原子が1つの層を形成し、この層が規則正しく積層された結晶構造を有する。それぞれの層は、マグネシウム原子からなる Mg 層、中心金属である Ml ($M2$ が存在する場合は $M2$ をも含む)原子からなる Ml 層、酸素原子からなる O 層であり、それらが Mg 層- O 層- Ml 層- O 層の順にくり返し積層されている。

【0022】リチウム二次電池の正極活物質として一般的な組成式 $LiCoO_2$ で表されるリチウムコバルト複合酸化物は、規則配列層状岩塩構造と呼ばれる六方晶系の結晶構造を有しており、上述したように、 Li 層- O 層-中心金属層(Co 層)- O 層の順にくり返し積層されている。本発明のマグネシウム複合酸化物の結晶構造は、言い換えれば、この層状岩塩構造において Li 層が Mg 層に置き換わった結晶構造を有する。ただし、リチウムは1価であり、マグネシウムは2価であるため、 Mg 層に位置するマグネシウム原子の最大数は、 Li 層に位置するリチウム原子の最大数の $1/2$ となる。

【0023】本発明のマグネシウム複合酸化物が水和水

を含むものである場合、その水和水は、後に詳しく説明する図7(b)に示すように、O層-M1層-O層という3層を複合層と呼ぶ場合において、複合層と複合層との層間に二重の層を形成して存在し、その水和水の層間にMg層が位置する構造となる。

【0024】本発明のマグネシウム複合酸化物を正極活物質として用いた場合、充電によって、マグネシウム原子はMg層内を移動し、結晶端部から結晶外にイオンとなって離脱する。また放電時には、マグネシウムイオンが結晶端部から挿入し、Mg層内を移動して所定のサイトに吸蔵される。言い換えれば、リチウム二次電池の正極活物質である上記リチウムコバルト複合酸化物の機能と同じ機能であり、キャリアとなる原子が、リチウムからマグネシウムに置き換っただけの違いである。このような機能を果たすことで、本発明のマグネシウム複合酸化物は、全く新しいロッキングチェア型マグネシウム二次電池を構成できる正極活物質材料となる。

【0025】(c) 水和水の有無

上述したように、本発明のマグネシウム複合酸化物は、水和水を含む組成式 $Mg_x M1_{1-y} M2_z O_2 \cdot nH_2O$ で表されるものであってもよく、また、水和水を含まない組成式 $Mg_x M1_{1-y} M2_z O_2$ で表されるものであってもよい。ただし、水和水を含まないものの方が結晶性が高く、結晶構造が強固であるといえる。したがって、マグネシウムの吸蔵・脱離に伴う結晶構造の崩壊という現象を考慮すれば、充放電に伴うサイクル劣化少ないマグネシウム二次電池を構成できるという点で、水和水を含まない組成式 $Mg_x M1_{1-y} M2_z O_2$ で表されるものであることがより望ましい。

【0026】後にマグネシウム二次電池の構成の項で詳しく説明するが、非水系電解液を構成要素とするマグネシウム二次電池の場合は、電解液の溶媒として水を用いていないことから、充放電を繰り返しても正極活物質となるマグネシウム複合酸化物内に水和水が取り込まれることがない。したがって、そのことを考慮すれば、非水系電解液を用いたマグネシウム二次電池の場合は、特に、水和水を含まない組成式 $Mg_x M1_{1-y} M2_z O_2$ で表されるものが望ましい。

(2) マグネシウム複合酸化物の製造方法

上記本発明のマグネシウム複合酸化物は、その製造方法を特に限定するものではない。ただし、以下に説明する本発明の製造方法によれば簡便に製造することが可能である。その本発明の製造方法は、前駆体となるアルカリ金属複合酸化物を合成するアルカリ金属複合酸化物合成工程と、そのアルカリ金属複合酸化物から最終生成物であるマグネシウム複合酸化物を合成するマグネシウム複合酸化物合成工程とを含んでなる。

【0027】(a) アルカリ金属複合酸化物合成工程
アルカリ金属複合酸化物合成工程は、組成式 $A_x M1_{1-y} M2_z O_2$ または $A_x M1_{1-y} M2_z O_2 \cdot nH_2O$ (Aはアルカ

リ金属から選ばれる少なくとも1種; M1はMn、Feから選ばれる少なくとも1種; M2は前記M1を除く遷移金属、Alから選ばれる少なくとも1種; $0 < x \leq 0.5$; $0 \leq y < 0.4$; $0 < z \leq 1$; nは0.4~0.6)で表され、結晶構造が層状構造を有するアルカリ金属複合酸化物を合成する工程である。この工程では、マグネシウム複合酸化物の前駆体となる六方晶系の層状岩塩構造を有するアルカリ金属複合酸化物を合成する。このアルカリ金属複合酸化物合成工程における合成方法は、特に限定するものでなく、種々の方法にて合成することが可能である。以下に、その例として、2つの合成方法によるそれぞれのアルカリ金属複合酸化物合成工程について説明する。

【0028】(i) 第一のアルカリ金属複合酸化物合成工程

上記アルカリ金属複合酸化物合成工程として、次の態様の工程を採用することができる。その工程は、M1を陽イオンとする塩を水に溶解したM1塩水溶液と、必要に応じて混合するM2を陽イオンとする塩を水に溶解したM2塩水溶液と、 AOH を H_2O 水溶液に溶解したアルカリ金属水酸化物 H_2O 水溶液とを混合して混合溶液とし、該混合溶液中に組成式 $A_x M1_{1-y} M2_z O_2 \cdot nH_2O$ で表され結晶構造が層状構造を有するアルカリ金属複合酸化物を析出させる析出工程を含んだ合成工程である。

【0029】上記析出工程において、M1源となるM1を陽イオンとする塩は、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等を用いることができる。具体的には、M1をMnとする場合には、硝酸マンガン、硫酸マンガン、酢酸マンガン等を、M1をFeとする場合には、硝酸鉄、硫酸鉄、酢酸鉄等を、M1をMnおよびFeとする場合には、それらを混合して用いればよい。なお、M1をMnおよびFeとする場合、Mn塩とFe塩とは生成するアルカリ金属複合酸化物におけるMnとFeとの組成割合に応じた割合で混合すればよい。

【0030】M1のサイトの一部をM2で置換する場合、M2を陽イオンとする塩を水に溶解させたM2塩水溶液を混合する。その場合、M1源となるM1を陽イオンとする塩と同様に、M2源となるM2を陽イオンとする塩も、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等を用いることができる。

【0031】上記M1を陽イオンとする塩および上記M2を陽イオンとする塩のいずれの塩も、硝酸塩であることがより望ましい。硝酸塩を用いた場合は、中和反応によって望ましい強酸であると同時に、生成物中にイオンが残留しないという利点があるからである。

【0032】M1のサイトの一部をM2で置換する場合、M1塩水溶液とM2塩水溶液との混合比は、M1とM2とのモル比が、得ようとするアルカリ金属複合酸化物の組成 $A_x M1_{1-y} M2_z O_2 \cdot nH_2O$ に応じて、 $1-y : y$ となるように混合すればよい。また、M1塩水溶液およびM2

塩水溶液の濃度は、0.2～5Mであるのが望ましい。これは、0.2M未満の場合は析出量が少なく、また、5Mを超える場合には、酸素の発生が多くなり危険を伴う可能性があるからである。

【0033】アルカリ金属源としては、アルカリ金属水酸化物AOHを用いる。そしてAOHを溶解させる溶媒としてH₂O₂水溶液を用いるのは、水溶性のM¹⁺を不溶性のM¹⁺に酸化させるためである。このH₂O₂水溶液の濃度は、反応の安全性を考え、AOHを溶解してアルカリ金属水酸化物H₂O₂水溶液とした結果において1～10wt%となるような濃度とすることが望ましい。またH₂O₂水溶液に溶解させるAOHの濃度は、均一な反応を行うために、0.2～5Mであることが望ましい。

【0034】アルカリ金属複合酸化物合成工程においては、結晶性が良好でアルカリ金属含有量の多い材料を得ることができるという点を考慮すれば、アルカリ金属をLiとする組成式Li_{1-x}M_{1-x}M_{2-x}O₂またはLi_{1-x}M_{1-x}M_{2-x}O₂・nH₂Oで表されるリチウム複合酸化物を合成することが望ましい。その場合、本析出工程において、アルカリ金属水酸化物にはLiOHを用い、Li_{1-x}M_{1-x}M_{2-x}O₂・nH₂Oで表されるリチウム複合酸化物を析出させればよい。また、アルカリ含有量は若干少なくなるが安価であるという利点を考慮する場合においては、アルカリ金属をNaとする組成式Na_{1-x}M_{1-x}M_{2-x}O₂またはNa_{1-x}M_{1-x}M_{2-x}O₂・nH₂Oで表されるナトリウム複合酸化物を合成することが望ましい。この場合はアルカリ金属水酸化物にはNaOHを用い、Na_{1-x}M_{1-x}M_{2-x}O₂・nH₂Oで表されるリチウム複合酸化物を析出させればよい。

【0035】本析出工程におけるM1塩水溶液およびM2塩水溶液とアルカリ金属水酸化物H₂O₂水溶液との混合割合は、得ようとするアルカリ金属複合酸化物の組成A₁M_{1-x}M_{2-x}O₂・nH₂Oに応じて変更する。ただし、

(M1+M2) : Aがモル比で1 : 3～1 : 10の割合となるように混合させることが望ましい。1 : 3を超えて上記好適範囲を外れる場合は、MnO₂の副相が生成される場合があり、また、1 : 10を超えて上記好適範囲を外れる場合には、Mnの一部が4価まで酸化され、Li_{1-x}MnO₂が副生する可能性があるからである。なお、結晶性が良好で、単一相のものを得やすいという点を考慮すれば、(M1+M2) : Aがモル比で1 : 5程度となるように混合することがより望ましい。ちなみに、上記好適範囲の混合割合で混合する場合において、アルカリ金属AをLiとするときには概ね0.4 ≤ z ≤ 0.7となるリチウム複合酸化物が、アルカリ金属AをNaとするときには概ね0.2 ≤ z ≤ 0.4となるナトリウム複合酸化物が析出する。

【0036】本析出工程では、M1塩水溶液と、必要に応じて混合するM2塩水溶液と、アルカリ金属水酸化物

H₂O₂水溶液とを均一に混合することによって行う。混合の方法は特に限定するものではない。混合の均一性を確保するために、混合は攪拌しながら行うことが望ましい。攪拌の方法は特に限定されるものではなく、通常の溶液を攪拌させる公知の方法に従えばよい。析出反応を生じさせるための反応温度は、発熱反応を伴うという理由から、10～30℃で行うのが望ましい。また、その反応は1～30分間行えばよく、比較的迅速な工程となる。

【0037】M1のサイトの一部をM2で置換したアルカリ金属複合酸化物を合成する場合、M1塩水溶液、M2塩水溶液、アルカリ金属水酸化物H₂O₂水溶液の3つの水溶液を一度に混合する態様だけでなく、M1塩およびM2塩を溶解させた水溶液を予め調製し、この水溶液とアルカリ金属水酸化物H₂O₂水溶液とを混合する態様であってもよい。したがって、本析出工程における溶液の混合は、この態様のものをも含むことを意味する。

【0038】本析出工程において析出したアルカリ金属複合酸化物は、上記混合溶液中に沈殿物として得られる。したがって、最終生成物として水和水を含む組成式Mg_{1-x}M_{1-x}M_{2-x}O₂・nH₂Oを製造しようとする場合は、沈殿物として得られたA₁M_{1-x}M_{2-x}O₂・nH₂Oで表されるアルカリ金属複合酸化物を、水洗、濾過、必要に応じ乾燥して、次工程であるマグネシウム複合酸化物合成工程に供すればよい。

【0039】上記析出工程において析出したアルカリ金属複合酸化物は、実際には、組成式A₁M_{1-x}M_{2-x}O₂・nH₂O (nは0.4～0.6)で表され、水和水を含んでいる。水和水を含まない組成式A₁M_{1-x}M_{2-x}O₂で表されるアルカリ金属複合酸化物を合成する場合、アルカリ金属複合酸化物合成工程は、上記析出工程後、析出後の混合溶液中において70℃以上の温度で熟成させる水熱工程を含んでなる工程とすることが望ましい。つまり、析出後、そのまま所定範囲の温度に保持するといういわゆるエージングを行えばよい。

【0040】保持する温度つまり熟成温度を70℃以上とするのは、70℃未満の場合は、熟成反応が進行しないからである。なお、熟成温度が120℃を超える場合には、組成式A₂MnO₂で表されるアルカリ金属複合酸化物等が副生する。したがって、層状構造の略単一相からなるアルカリ金属複合酸化物を合成するという意味において、熟成温度は120℃以下であることが望ましい。

【0041】熟成させる時間は、熟成温度等の条件によって異なるものとなるが、熟成反応が完全に終了し得る時間であればよく、通常、6時間以上行えばよい。反応終了後も熟成を行うことは、アルカリ金属複合酸化物合成工程全体を引き延ばすことにつながるため、できるだけ短い時間とするのが望ましい。

【0042】熟成は、具体的には、例えば、所定の容器

に上記析出工程を経た混合溶液を入れ、所定温度で所定時間保持すればよく、その後、水冷することによりあるいはその容器内で徐冷することにより、室温付近にまで降温させてから取り出すようにして行うことができる。ただし、熟成温度が100℃付近あるいは100℃以上となると混合溶液自体の蒸発が問題となるため、この溶液の蒸発を防止すべく、100℃付近では還流器等によって、100℃以上となる場合はオートクレーブ容器等によって加圧下で行う必要がある。より簡便な装置で熟成工程を行うといった観点からすれば、熟成温度は70℃以上90℃以下の範囲とするのが望ましい。

【0043】本水熱工程において得られたアルカリ金属複合酸化物は、水和水が除去された組成式 $A_z M_{1-z} M_2 O_2$ で表されるものであると同時に、その結晶性が高められている。なお、組成式中の z の値も変化する。具体的な z の値の変化の一例を示せば、上記析出工程で得られた水和水を含むアルカリ金属複合酸化物の組成式中の z の値が $0.3 \leq z \leq 0.7$ である場合、熟成温度80℃、熟成時間12時間の条件で行う本水熱工程を経たアルカリ金属複合酸化物では、大凡 $z \geq 0.9$ となる。なお、条件によっては、上記M1層中にアルカリ金属Aの原子が侵入する場合もある。その場合は、 z の値が若干ではあるが1を超え得る。このような場合については、1を超える量に相当するアルカリ金属Aは、前述した不可避の不純物となるものと考えられ、また、そのように解釈する。

【0044】本水熱工程においても、水和水を含まないアルカリ金属複合酸化物は沈殿物として得られる。したがって、水洗、濾過、必要に応じ乾燥して、次工程であるマグネシウム複合酸化物合成工程に供すればよい。

【0045】以上、析出工程および必要に応じて行う水熱工程を含む態様の上記アルカリ金属複合酸化物合成工程は、固液相間の反応による合成方法と異なり、溶液反応により合成されることで、原料物質の充分な混合が確保され、組成の均一性および結晶性に優れた層状構造のアルカリ金属複合酸化物複合酸化物を簡便に合成できる工程となる。また、水和水を除去する上記水熱工程を採用する場合は、合成されるアルカリ金属複合酸化物の結晶性がより高いものとなる。さらにこの水熱工程は焼成等とは異なる比較的低温度の処理であるため、高温加熱をする場合ほどのエネルギーを必要としない。したがって、水熱工程を採用する場合であっても、本アルカリ金属複合酸化物合成工程は、燃費の小さなひいては製造コストの安い合成工程となる。

【0046】(ii) 第二のアルカリ金属複合酸化物合成工程

中心元素M1をMnとし組成式 $Mg_z Mn_{1-z} M_2 O_2$ または $Mg_z Mn_{1-z} M_2 O_2 \cdot nH_2 O$ で表されるマグネシウム複合酸化物を製造する場合であって、かつ、前駆体として、アルカリ金属Aに少なくともLiを含む組成式L

$i_{1-b} A'_{1-b} M_{1-b} M_2 O_2$ または $L i_{1-b} A'_{1-b} M_{1-b} M_2 O_2 \cdot nH_2 O$ (A' はLiを除くアルカリ金属から選ばれる少なくとも1種; $0 \leq b < 1$)で表されアルカリ金属複合酸化物を合成する場合には、アルカリ金属複合酸化物合成工程として、次の態様の工程を採用することができる。

【0047】その工程は、 $A' MnO_4$ 水溶液とLi化合物とを混合して混合水溶液を調整する水溶液調整工程と、前記混合水溶液を加熱して組成式 $L i_{1-b} A'_{1-b} M_{1-b} M_2 O_2 \cdot nH_2 O$ で表されるアルカリ金属複合酸化物を生成する水熱工程とを含んだ合成工程である。上記第一のアルカリ金属複合酸化物合成工程と同様に、水溶液からの析出および熟成という反応を利用しているため、原料物質の充分な混合が確保され、組成の均一性および結晶性に優れた層状構造のアルカリ金属複合酸化物を簡便に合成できる。また水熱工程は焼成等とは異なる比較的低温度の処理であるため、同様に製造コストの安い合成工程となる。

【0048】水溶液調整工程は、マンガンおよびアルカリ金属源となる $A' MnO_4$ 水溶液とリチウム源となるLi化合物とを、得ようとする $L i_{1-b} A'_{1-b} M_{1-b} M_2 O_2$ または $L i_{1-b} A'_{1-b} M_{1-b} M_2 O_2 \cdot nH_2 O$ のLi/A'の組成比に応じた量で混合する工程である。つまり、両者の混合割合は、Li化合物中のLiと $A' MnO_4$ 中のA'とがモル比で $1-b : b$ となるような割合とすればよい。

【0049】Li化合物と $A' MnO_4$ との反応は水溶液中で行われるため、Li化合物は水溶性であることが好ましく、水溶液として混合させるのが望ましい。水溶性のリチウム化合物としては、例えばLiCl、LiOH、LiNO₃、酢酸リチウム、酪酸リチウム、蔞酸リチウム、クエン酸リチウム等を用いることができる。なお、 $A' MnO_4$ 水溶液の濃度は、0.1M~0.3M程度であることが望ましく、また、Li化合物を水溶液として混合させる場合、そのLi化合物水溶液の濃度は、0.1M~5M程度とするのが望ましい。

【0050】水熱工程は、上記混合水溶液を所定温度に加熱して上記アルカリ金属複合酸化物を水溶液中から析出させて生成する工程である。飽和水蒸気圧下で、120~250℃で長時間かけて行うことが望ましい。加熱温度が120℃未満では $A' MnO_4$ とLi化合物との反応が進まず、250℃を超えると反応等にかかるコストが上昇するため好ましくない。より望ましくは、200℃以下とするのがよい。なお、水溶液の蒸発を避けるため、オートクレーブ等の装置を用いるのが望ましい。

【0051】生成されたアルカリ金属複合酸化物は、反応容器内に沈殿物として生成される。この沈殿物を、水洗、濾過、必要に応じ乾燥を行い、次工程に供すればよい。このような工程を経る本合成方法は、取り扱いの容易な水溶液原料を混合し200℃付近の穏やかな一段反

応を起こさせるだけで均一な複合酸化物が得られ、非常に簡便かつ実用的な合成方法である。

【0052】水熱工程を完了して合成されたアルカリ金属複合酸化物は、水和水を含み、組成式 $L_{1-x} A' M_{1-y} M_2 O_z \cdot n H_2 O$ (n は0.4~0.6)で表されるものとなっている。上述したように、結晶性をより高めるためには、水和水を除去することがより望ましい。水和水除去の方法は特に限定するものではない。水和水を含まない組成式 $L_{1-x} A' M_{1-y} M_2 O_z$ で表されるアルカリ金属複合酸化物を合成する場合、例えば、アルカリ金属複合酸化物合成工程は、上記水熱工程後、水熱工程で生成された組成式 $L_{1-x} A' M_{1-y} M_2 O_z \cdot n H_2 O$ で表されるアルカリ金属複合酸化物を加熱して水和水を除去する加熱脱水工程含んでなる工程とすることができる。

【0053】この加熱脱水工程を行う場合は、100~250℃の温度で行われることが好ましい。脱水のための加熱温度が100℃未満では、脱水が不完全となり、250℃を超えると得られる複アルカリ金属複合酸化物の結晶構造が層状からスピネル構造に転移するという不具合を生じるためである。さらに、脱水工程は大気雰囲気中で行われることが好ましい。この脱水工程が減圧下でなされると、結晶が還元される可能性があるためである。

【0054】(b)マグネシウム複合酸化物合成工程
マグネシウム複合酸化物合成工程は、上記アルカリ金属複合酸化物合成工程で得られた上記アルカリ金属複合酸化物をMg塩水溶液中でイオン交換して、マグネシウム複合酸化物を合成する工程である。つまり、前駆体であるアルカリ金属複合酸化物中のアルカリ金属をマグネシウムにイオン交換し、最終生成物であるマグネシウム複合酸化物を合成する工程である。

【0055】本工程で用いるMg塩水溶液の溶質となるMg塩には、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム等を用いることができる。この中でも、酸性塩では結晶中のMnが溶出する場合があるという点を考慮すれば、塩化マグネシウム(MgCl₂)を用いることが望ましい。

【0056】Mg塩水溶液の濃度は、1~5M程度とすることが望ましい。この好適範囲にのものと比較して、1M未満の場合では、アルカリ金属AとMgとの平衡がMg側に偏らないためイオン交換が不充分となる。このことに鑑みれば、上記好適範囲内において、その濃度は高いほうがより望ましいが、5Mを超える場合では、理由は不明であるが、結晶が溶解することがあるからである。

【0057】本工程の具体的な方法は、特に限定するものではなく、例えば、上記Mg塩水溶液が入った所定の容器内に、上記アルカリ金属複合酸化物を投入して分散させ、所定温度で、所定時間中、攪拌しつつイオン交換

を行えばよい。

【0058】アルカリ金属複合酸化物の投入量は、Mg塩水溶液中のMgに対してアルカリ金属複合酸化物中のAがモル比でMg:A=10:1~100:1となる量とするのが望ましい。この好適範囲の投入量と比較すれば、アルカリ金属複合酸化物が多すぎる場合は、理由は不明であるが、結晶が溶解する可能性が生じ、また、アルカリ金属複合酸化物が少なすぎる場合は、イオン交換が完全に進行せずAが残存する相が存在する可能性が生じる。

【0059】イオン交換を行う場合の反応温度は、20~50℃とするのが望ましい。この好適範囲の温度に対し、反応温度が高すぎる場合は、結晶が溶解し易くなり、また、反応温度が低すぎる場合は、イオン交換がしにくくなる。さらには反応時間は6時間以上とすることが望ましい。反応時間が短すぎる場合は、イオン交換が不充分となる。また、あまり反応時間を長くすることは、本工程自体の時間をいたずらに長くするだけであり、迅速な工程を確保するという点を考慮すれば、反応時間はできるだけ短くすることが望ましい。具体的には、6~24時間程度行うことが望ましい。

【0060】本工程を経て得られたマグネシウム複合酸化物は、反応させるアルカリ金属複合酸化物が水和水を含む組成式 $A M_{1-y} M_2 O_z \cdot n H_2 O$ で表されるもの場合は、水和水を含む組成式 $Mg M_{1-y} M_2 O_z \cdot n H_2 O$ で表されるものとなり、反応させるアルカリ金属複合酸化物が水和水を含まない組成式 $A M_{1-y} M_2 O_z$ で表されるもの場合は、水和水を含まない組成式 $Mg M_{1-y} M_2 O_z$ で表されるものとなる。

【0061】前駆体であるアルカリ金属複合酸化物の組成式 $A M_{1-y} M_2 O_z$ または $A M_{1-y} M_2 O_z \cdot n H_2 O$ 中のzの値と、最終生成物であるマグネシウム複合酸化物の組成式 $Mg M_{1-y} M_2 O_z$ または $Mg M_{1-y} M_2 O_z \cdot n H_2 O$ 中のxの値との関係は、適正条件下の本工程におけるイオン交換によってAとMgとが略完全に交換することから、 $x \approx (1/2)z$ となる。

【0062】最終生成物であるマグネシウム複合酸化物の組成式 $Mg M_{1-y} M_2 O_z$ または $Mg M_{1-y} M_2 O_z \cdot n H_2 O$ 中のxの値を所望のものとする場合、つまり、マグネシウム複合酸化物におけるMgの存在割合を所望のものとする場合には、前駆体であるアルカリ金属複合酸化物の組成式 $A M_{1-y} M_2 O_z$ または $A M_{1-y} M_2 O_z \cdot n H_2 O$ 中のzの値、つまり、アルカリ金属Aの存在割合をコントロールすればよい。zの値をコントロールするには、適正な条件を選択して上記アルカリ金属複合酸化物合成工程を行えばよい。

【0063】本工程を経て得られたマグネシウム複合酸化物は、上述したような層状構造を有する結晶を有し、電気化学的手段によって可逆的なマグネシウムの吸蔵・脱離が可能なマグネシウム複合酸化物となる。また、

本工程は、室温または室温に近い温度下、水溶液中で攪拌保持するという極めて簡便な工程であることから、本発明のマグネシウム複合酸化物の製造方法自体が簡便となる。なお、本工程を経て得られたマグネシウム複合酸化物は、水溶液中に粉末状に存在するため、続いて水洗、濾過、乾燥という工程を行い、マグネシウム二次電池用正極活物質材料とすればよい。

(3) マグネシウム二次電池

本発明のマグネシウム二次電池は、上記本発明のマグネシウム複合酸化物を正極活物質とするマグネシウム二次電池であり、マグネシウムをキャリアとするロッキングチェア型の二次電池である。その構成は、上記マグネシウム複合酸化物を活物質とする正極と、負極と、電解液とを構成要素とする。

【0064】(a) 正極

正極は、正極活物質となる上記マグネシウム複合酸化物の粉状体に導電材および結着剤を混合し、ペースト状の正極合材を調整し、例えば、金属箔製集電体表面にこの正極合材を塗工して形成することができる。

【0065】導電材は、正極の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素質粉状体の1種又は2種以上を混合したものを用いることができる。結着剤は、活物質粒子および導電材粒子を繋ぎ止める役割を果たすもので、テフロン（登録商標）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。正極合材は、塗工時の都合により、粘度調整等の目的で溶剤を添加して調整することもでき、その場合の溶剤には、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。集電体は、正極反応にに対して電気化学的に安定な物質を用いるのが望ましく、例えばアルミニウム等を用いることができる。

【0066】金属箔製集電体に塗工して形成された正極は、シート状のものなるが、このシート状の正極は、作製しようとする電池の形状等に応じ、種々厚さとすることができ、また、裁断等の手段により種々の大きさのものとする事ができる。また、必要に応じ、正極合材の密度を高めるべく、プレス等の手段で加圧したものであってもよい。

【0067】(b) 負極

正極に対向させる負極を構成する活物質は、その種類を特に限定するものではない。マグネシウムを可逆的に吸蔵（析出）・脱離可能であり、その反応電位が上記正極活物質となるマグネシウム複合酸化物の反応電位より低いものであればよい。反応電位が十分に低く、十分な可逆的吸蔵（析出）・脱離能を有する物質としては、金属マグネシウム、マグネシウム合金が挙げられ、本発明のマグネシウム二次電池では、これら、金属マグネシウム、マグネシウム合金を負極活物質として用いることが

望ましい。マグネシウム合金としては、具体的には、Mg-Al系合金、Mg-Zn系合金、Mg-Mn系合金等を用いることができる。

【0068】金属マグネシウムまたはマグネシウム合金を負極活物質として用いる場合、例えば、金属マグネシウム等の材料を箔状あるいは板状の形状に成形して、負極とし、上記正極と対向させて電池を構成すればよい。

【0069】(c) 電解液

電解液は、キャリアとなるマグネシウムをイオン状態を含む液体であり、支持塩となるマグネシウム塩を溶媒に溶解したものである。本発明のマグネシウム二次電池においては、有機溶媒を用いた非水系電解液および水を溶媒に用いた水系電解液のいずれによっても電池を構成することができる。

【0070】非水系電解液とする場合、支持塩となるマグネシウム塩には、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{AsF}_6)_2$ 等を用いることができる。また、有機溶媒には、非プロトン系有機溶媒を用いることができる。例えば、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、環状エーテルあるいは鎖状エーテル等の1種または2種以上からなる混合溶媒を用いることができる。環状カーボネートの例示としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート等が、鎖状カーボネートの例示としてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等が、環状エステルの例示としてはガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトン等が、環状エーテルの例示としてはテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等が、鎖状エーテルの例示としてはジメトキシエタン、エチレングリコールジメチルエーテル等がそれぞれ挙げられる。これらのもののうちいずれか1種を単独で用いることも、また2種以上を混合させて用いることもできる。非水電解液中の支持塩濃度は、0.8~1.5Mとすることが望ましい。

【0071】水系電解液とする場合、支持塩となるマグネシウム塩には、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 等を用いることができる。金属マグネシウムあるいはマグネシウム合金を負極活物質とする負極において、その負極の劣化（酸化）を防止できるという利点を有することから、上記支持塩の中でも、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用いることがより望ましい。水系電解液の場合、支持塩濃度は、電解液の電導度を高くできるという理由から、飽和濃度あるいはそれに近い濃度とすることが望ましい。

【0072】非水系電解液を用いるメリットは、マグネシウム二次電池が水の分解電位を超える電池電圧を達成できることにあり、パワー密度の高いマグネシウム二次電池となる。このメリットを活かすことを考慮した場

合、本発明のマグネシウム二次電池においては、非水系電解液を用いることが望ましい。ちなみに、負極に金属リチウムを用いたマグネシウム二次電池の場合、水系電解液を使用したものでは、約1.1V～約1.6Vの間で充放電が可能であるのに対して、非水系電解液を使用したものでは、約1.1V～約3.0Vの間で充放電が可能である。

【0073】水系電解液を用いるメリットは、その安全性である。つまり、有機溶媒を用いていないため、例えば過充電等の原因でマグネシウム二次電池の温度が上昇するような場合でも、出火等の危険性が少ない。したがって、安全性を重視したマグネシウム二次電池を構成するような場合にあっては、本発明のマグネシウム二次電池では、非水系電解液を用いることが望ましい。

【0074】(d)その他の構成要素等

本発明のマグネシウム二次電池は、上記正極と上記負極とを対向させて電極体を形成し、この電極体を電池ケースに電解液とともに挿設して作製すればよい。正極と負極とを対向させる際、両者の間にセパレータを挟装する。セパレータは、正極と負極とを分離し電解液を保持するものであり、非水系電解液を用いる場合には、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜、不織布、紙等を用いることが、水系電解液の場合は、不織布、紙等を用いることができる。

【0075】本発明のマグネシウム二次電池は、その形状、大きさ等を特に限定するものではなく、円筒型、積層型、コイン型、カード型等、種々のものとすることができる。電池ケースは、作製しようとする電池の形状等に応じて、適正なものを採用すればよい。電池ケースには、正極外部端子、負極外部端子を設けてもよく、また、電池ケースの一部が正極外部端子、負極外部端子を兼ねる形式のものであってもよい。いずれの形状、形式等を採用する場合であっても、上記電極体を電池ケースに収納し、正極および負極からそれぞれ正極外部端子および負極外部端子までの間を電氣的に接続し、電解液を注入し、そして電池ケースを密閉して電池系を外部と隔離し、マグネシウム二次電池が完成される。

【0076】本発明のマグネシウム二次電池は、負極活物質に金属マグネシウム、マグネシウム合金を採用する場合、電池ケースの少なくとも一部分が金属マグネシウムあるいはマグネシウム合金で形成され、電池ケースのその部分が負極を兼ねる態様で実施することもできる。リチウム二次電池にあっては、金属リチウム等は空气中、特に水分を含む空气中において極めて活性であるため、このような電池ケースが負極を兼ねる態様は危険を伴う。これに対し、本発明のマグネシウム二次電池では、金属マグネシウム等で電池ケースを構成した場合であっても、金属マグネシウム等は空气中で殆ど不活性であるため、安全である。したがって、電池ケースが負極を兼ねる態様の本発明のマグネシウム二次電池は、電池

の重量が軽減され、エネルギー密度、パワー密度等に優れたマグネシウム二次電池となる。

(4)以上、本発明のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物、その製造方法およびそれを用いたマグネシウム二次電池の実施形態について、説明したが、上述した実施形態は一実施形態にすぎず、本発明のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物、その製造方法およびそれを用いたマグネシウム二次電池は、上記実施形態を始めとして、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した種々の形態で実施することができる。

【0077】

【実施例】上記実施形態に基づいて本発明のマグネシウム複合酸化物を製造し、それを正極活物質に用いた上記実施形態に基づく本発明のマグネシウム二次電池を作製し、さらにその二次電池に充放電試験を行うことにより、その二次電池の評価を行った。また、他の種類の本発明のマグネシウム複合酸化物をも製造し、いろいろな角度からの検討を行った。以下に、行った実験について記載する。

(1)実験1

(a)マグネシウム複合酸化物の製造およびその分析・観察

組成式 $Mg_xMn_{1-x}Al_{1-x}O_2$ で表される層状構造のマグネシウム複合酸化物を得るべく、上記実施形態に従う析出工程と水熱工程とからなるリチウム複合酸化物合成工程と、マグネシウム複合酸化物合成工程とを含んでなる以下の方法により製造した。

【0078】析出工程では、1Mの濃度のMn(NO_3)₂水溶液27mLと1Mの濃度のAl(NO_3)₃水溶液3mLとを混合し、この混合溶液に、1Mの濃度のLiOH水溶液150mLと30wt%のH₂O₂水溶液15mLを混合したLiOH/H₂O₂水溶液を一気に混合し、25℃の温度下、10分間反応させて沈殿物を析出させた。この沈殿物は、組成分析の結果、組成式 $Li_{0.5}Mn_{0.5}Al_{0.5}O_2 \cdot 0.45H_2O$ で表されるリチウム複合酸化物であることが確認できた。

【0079】次いで、この沈殿物を反応後の混合水溶液ごとテフロンで内張りした容器に入れ、80℃の温度下、15時間熟成する水熱工程を行った。水熱工程後、沈殿物を、水洗、濾過し、乾燥させた。この得られた粉末は、組成分析の結果、水和水が除去された組成式 $LiMn_{0.5}Al_{0.5}O_2$ で表されるリチウム複合酸化物であった。

【0080】このリチウム複合酸化物の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図1に、そしてCuK α 線を用いた粉末法によるX線回折分析の結果得られたXRDパターンを図2に、それぞれ示す。ちなみに、図1は、200,000倍のSEM写真である。

【0081】図1のそれぞれの写真から判るように、得

られたリチウム複合酸化物は、略六角板状の結晶粒子からなる粉末であることが確認でき、その粒子は、六角面の対角長が平均で約70nm、厚さが平均で約5nmであることが確認できた。また、図2のXRDパターンを解析することにより、本リチウム複合酸化物の結晶構造が六方晶系に属する層状岩塩構造であることが確認できた。

【0082】この組成式 $\text{LiMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ で表される層状岩塩構造リチウム複合酸化物を、マグネシウム複合酸化物合成工程に供した。本合成工程は、5Mの濃度の MgCl_2 水溶液200mL中に、上記リチウム複合酸化物の2gを投入して分散させ、室温(25℃)で、10時間攪拌させてイオン交換を行うものである。本合成工程により得られたマグネシウム複合酸化物は、組成分析の結果、組成式 $\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ で表されるものであった。

【0083】このマグネシウム複合酸化物のSEM写真を図3に、そしてCuK α 線を用いた粉末法によるX線回折分析の結果得られたXRDパターンを図4に、それぞれ示す。ちなみに、図3は、200,000倍のSEM写真である。

【0084】図3のそれぞれの写真から判るように、得られたマグネシウム複合酸化物は、略六角板状の結晶粒子からなる粉末であることが確認でき、その粒子は、六角面の対角長が平均で約70nm、厚さが平均で約5nmであることが確認できた。上述した前駆体であるリチウム複合酸化物を示す図1の写真と比較して明らかのように、結晶構造における基本骨格は維持されているものと考えられる。図4のXRDパターンを解析することによって、本マグネシウム複合酸化物の結晶構造が、六方晶系に属する層状構造であることが確認できた。図3に示すリチウム複合酸化物のXRDパターンと比較することによっても、結晶構造における基本骨格は維持されていることが判る。

【0085】図2のXRDパターンおよび図4のXRDパターンの両者とも、 $2\theta=18^\circ$ (回折角を θ とする、以下同様)付近には、それぞれの複合酸化物結晶の(003)面による回折ピークが存在する。解析の結果、前駆体であるリチウム複合酸化物の(003)面の面間隔 d_{003} は4.70Åであり、本マグネシウム複合酸化物の(003)面の面間隔 d_{003} は4.75Åであった。したがって、c軸方向の格子定数(Li層(Mg層)-O層-Mn層-O層が3回の繰り返された長さ)は、リチウム複合酸化物が14.1Åである対して、マグネシウム複合酸化物が14.3Åとなる。このことは、リチウム複合酸化物のLi層に存在するLiがイオン交換によって嵩高い(原子径の大きい)Mg原子に置き換わることで、基本骨格を維持しつつ、Mg層-O層-Mn層-O層が繰り返される層状構造のマグネシウム複合酸化物が合成されることを表している。

【0086】(b)マグネシウム二次電池の作製

マグネシウム複合酸化物を正極活物質に用いたマグネシウム二次電池を作製した。正極は、組成式 $\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ で表され層状構造を有する上記マグネシウム複合酸化物の70重量部に、導電材としてケッチェンブラックを25重量部、結着剤としてテフロンを5重量部混合して正極合材を調整し、この正極合材を厚さ22 μm のアルミニウム箔集電体の表面に加圧成形して正極合材の厚さが50 μm となるシートを作製し、次いで、このシートを直径15mm ϕ に打ち抜いた円盤型のものを作製した。

【0087】上記正極に対向させる負極には、金属マグネシウムを用いた。金属マグネシウムは、厚さ0.1mm、直径15mm ϕ のものを作製した。上記正極と負極との間に挟装するセパレータには、厚さ100 μm の不織布を用いた。マグネシウム二次電池は、コイン型電池ケース(2016型)に、上記正極、負極、セパレータを組み込み、電解液を含浸させた後、この電池ケースを密閉して完成させた。なお、電解液には、水系電解液である飽和濃度の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 水溶液を用いた。

【0088】(c)充放電試験とマグネシウム二次電池の評価

上記マグネシウム二次電池に対して充放電試験を行った。充放電試験は、充電終止電圧1.6Vまで電流密度0.25mA/cm²の定電流で充電を行い、次いで、放電終止電圧1.1Vまで電流密度0.25mA/cm²の定電流で放電を行う充放電サイクルを繰り返すものとした。

【0089】この充放電試験の結果として、図5に、上記マグネシウム二次電池の1サイクル目および2サイクル目の充放電曲線(電池端子間電圧と正極活物質あたりの容量との関係を示す曲線)を示す。この充放電曲線から判るように、1サイクル目は、充電容量が約45mAh/g、放電容量が約55mAh/gであった。この容量差が生じた理由は、現在のところ明らかとなっていないが、正極活物質であるマグネシウム複合酸化物の何らかの構造変化に起因するものと考えられる。これに対し、2サイクル目では、充電容量、放電容量ともに約45mAh/gであり、容量差はほとんど存在していない。図示していないが、3サイクル目以降も、2サイクル目とほぼ同等の容量を示している。

【0090】この結果から判断すれば、本発明のマグネシウム複合酸化物を正極活物質に用いた二次電池では、相当の容量を可逆的に充放電可能な二次電池を構成することのできると結論づけられる。なお、本実験において作製したマグネシウム二次電池は、マグネシウムをキャリアとした全く新しいタイプのロッキングチェア型二次電池である。

(2)実験2

50 本実験は、水和水を含む層状岩塩構造アルカリ金属複合

酸化物の前駆体をイオン交換して合成した水和水を含む層状構造のマグネシウム複合酸化物に関するものである。本マグネシウム複合酸化物は、上記実施形態に従う析出工程を行いつつ水熱工程を行わないナトリウム複合酸化物合成工程と、マグネシウム複合酸化物合成工程とを含んでなる以下の方法により製造した。

【0091】ナトリウム複合酸化物合成工程における析出工程では、1 Mの濃度の $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液30 mLに、1 Mの濃度の NaOH 水溶液150 mLと30 wt %の H_2O_2 水溶液15 mLを混合した $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液を一気に混合し、25℃の温度下、10分間反応させて沈殿物を析出させた。この沈殿物は、組成分析の結果、組成式 $\text{Na}_{0.15}\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ で表されるナトリウム複合酸化物であることが確認できた。

【0092】次に、上記合成工程で得られたナトリウム複合酸化物を、マグネシウム複合酸化物合成工程に供した。本合成工程は、5 Mの濃度の MgCl_2 水溶液200 mL中に、そのナトリウム複合酸化物の2 gを投入して分散させ、室温(25℃)で、10時間攪拌させてイオン交換を行うものである。本合成工程により得られたマグネシウム複合酸化物は、組成分析の結果、組成式 $\text{Mg}_{0.15}\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ で表されるものであった。

【0093】前駆体である上記ナトリウム複合酸化物および最終生成物である上記マグネシウム複合酸化物に対して $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた粉末法によるX線回折分析を行った。その結果得られたそれぞれのXRDパターンを図6示す。ちなみに図中においては、組成式 $\text{Na}_{0.15}\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ で表されるナトリウム複合酸化物のXRDパターンを「Na型」と、組成式 $\text{Mg}_{0.15}\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ で表されるマグネシウム複合酸化物のXRDパターンを「Mg型」と、それぞれ標記してある。これらのXRDパターンを解析した結果、ナトリウム複合酸化物およびマグネシウム複合酸化物のいずれの結晶構造も層状構造であることが確認でき、結晶構造における基本骨格はイオン交換によっても維持されていることが判る。

【0094】ところが、ナトリウム複合酸化物のXRDパターンでは、 $2\theta \cong 12^\circ$ に、(003)面による回折ピークが存在するのに対し、マグネシウム複合酸化物のXRDパターンでは、 $2\theta \cong 9^\circ$ に、(003)面による回折ピークが存在する。解析によれば、ナトリウム複合酸化物の(003)面の面間隔 $d_{(003)}$ は約7 Åとなり、マグネシウム複合酸化物の(003)面の面間隔 $d_{(003)}$ は約10 Åとなる。したがって、Na層(Mg層)－O層－Mn層－O層からなる4層の合計厚さが、イオン交換により厚くなることを示している。

【0095】この理由を、図7を利用して説明する。図7(a)は、水和水を含むナトリウム複合酸化物の結晶構造を、図7(b)は、水和水を含むマグネシウム複合酸化物の結晶構造を、それぞれ模式的に示す。それぞれ

の図において、上下にあたかもトラス構造のように記載されている層は、O層－Mn層－O層からなる複合層を表現している。

【0096】水和水を含むナトリウム複合酸化物の場合は、図7(a)に示すように、複合層の間に水和水とNaとが混在する層が1層存在する。これに対して、水和水を含むマグネシウム複合酸化物の場合は、図7(b)に示すように、複合層の間に水和水が二重層となって存在し、それらの水和水の層の間にMgからなる層が挿入された格好で存在している。この結晶構造の違いは、アルカリ金属に比べMgのほうが親水性が高いことに起因する。したがって、水和水を含むナトリウム複合酸化物のNaをMgにイオン交換して水和水を含むマグネシウム複合酸化物を合成することで、結晶構造におけるc軸長が伸びることは理論上正しいと考えられる。

【0097】合成した水和水を含む上記マグネシウム複合酸化物の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を、図8に示す。この写真によれば、本マグネシウム複合酸化物が層状構造であることが、容易に確認できる。写真において黒く観察される層は、O層－Mn層－O層からなる複合層であり、白く観察される層は、水和水の二重層とその間に存在するMg層である。複合層のピッチ(複合層の繰り返し長さ)は、約10 Åであり、このピッチは、理論上(003)面の面間隔 $d_{(003)}$ となる。本マグネシウム複合酸化物の場合、TEM写真から得られた面間隔 $d_{(003)}$ の値と、上記XRDパターンの解析結果から得られた面間隔 $d_{(003)}$ の値とは、略一致している。

(3) 実験3

実験2により確かめられた現象であって、水和水を含むアルカリ金属複合酸化物をイオン交換することにより合成した水和水を含むマグネシウム複合酸化物の複合層ピッチが伸長する現象を利用して、本発明の製造方法のマグネシウム複合酸化物合成工程におけるイオン交換の反応時間について調査すべく実験を行った。以下、この実験について説明する。

【0098】まず、組成式 Mg_xMnO_2 で表される層状構造のマグネシウム複合酸化物を得るべく、上記実施形態に従う析出工程を行うリチウム複合酸化物合成工程と、マグネシウム複合酸化物合成工程とを含んでなる以下の方法により製造した。

【0099】析出工程では、1 Mの濃度の $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液30 mLに、1 Mの濃度の LiOH 水溶液150 mLと30 wt %の H_2O_2 水溶液15 mLを混合した $\text{LiOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液を一気に混合し、25℃の温度下、10分間反応させて沈殿物を析出させた。次いで、このリチウム複合酸化物を、マグネシウム複合酸化物合成工程に供した。本合成工程は、5 Mの濃度の MgCl_2 水溶液200 mL中に、上記リチウム複合酸化物の2 gを投入して分散させ、室温(25℃)で、所定の反応時間時間攪拌させてイオン交換を行うものである。

なお、上記所定の反応時間を1時間、6時間、24時間（1日間）または5日間とする4種のマグネシウム複合酸化物を製造した。

【0100】上記リチウム複合酸化物および上記4種のマグネシウム複合酸化物に対してCuK α 線を用いた粉末法によるX線回折分析を行った。この結果得られたそれぞれのXRDパターンを、図9示す。

【0101】図9において最下段に掲げるリチウム複合酸化物のXRDパターンでは、 $2\theta \approx 12^\circ$ に、(003)面による回折ピークが存在するのに対し、イオン交換のための反応時間が異なるそれぞれのマグネシウム複合酸化物のXRDパターンでは、 $2\theta \approx 9^\circ$ に、(003)面による回折ピークが存在する。しかし、下から2段目に掲載した1時間のイオン交換を行ったマグネシウム複合酸化物のXRDパターンでは、回折ピークはブロードの状態となっており、イオン交換が完全には終了していないことが判る。これに対し6時間以上のイオン交換を行った下から3段目、4段目および最上段に掲載したマグネシウム複合酸化物のXRDパターンではかなりシャープな回折ピークが得られており、これらのマグネシウム複合酸化物はイオン交換をほとんど完了しているものであることが判る。

【0102】本実験の結果より、本発明のマグネシウム複合酸化物合成工程におけるイオン交換の反応時間は、6時間以上であることが望ましいことが確認できる。ちなみに、6時間を超えるイオン交換を行ったマグネシウム複合酸化物は、6時間のイオン交換を行ったマグネシウム複合酸化物とXRDパターンにおいて大差なく、結晶構造の差異は殆どないものと考えられる。

【0103】

【発明の効果】本発明のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物は、結晶構造が上述したような層状構造を有するものである。このような本発明のマグネシウム複合酸化物は、マグネシウムの可逆的な吸蔵・放出が可能であり、マグネシウムをキャリアとしたロッキングチェア型の二次電池を構成することのできる良好な正極活物質材料となる。

【0104】また、上記マグネシウム複合酸化物の製造*

【図1】



*方法である本発明の製造方法は、層状構造のアルカリ金属複合酸化物を前駆体として合成し、これをイオン交換することにより層状構造のマグネシウム複合酸化物を合成するものである。このようなプロセスは極めて簡便であるため、本発明の製造方法は、簡便かつ安価な製造方法となる。さらに、本発明のマグネシウム二次電池は、上記本発明のマグネシウム複合酸化物を正極活物質として用いるものであり、マグネシウムをキャリアとした全く新しいタイプのロッキングチェア型二次電池を実現するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実験1において、前駆体として合成したリチウム複合酸化物のSEM写真を示す。

【図2】 実験1において、前駆体として合成したリチウム複合酸化物に対して行ったX線回折分析によって得られたXRDパターンを示す。

【図3】 実験1において、製造したマグネシウム複合酸化物のSEM写真を示す。

【図4】 実験1において、製造したマグネシウム複合酸化物に対して行ったX線回折分析によって得られたXRDパターンを示す。

【図5】 実験1において、作製したマグネシウム二次電池の1サイクル目および2サイクル目の充放電曲線を示す。

【図6】 実験2において、前駆体として合成した水和水を含むナトリウム複合酸化物および製造した水和水を含むマグネシウム複合酸化物に対して行ったX線回折分析によって得られたそれぞれのXRDパターンを示す。

【図7】 水和水を含むナトリウム複合酸化物の結晶構造および水和水を含むマグネシウム複合酸化物の結晶構造をそれぞれ模式的に示す。

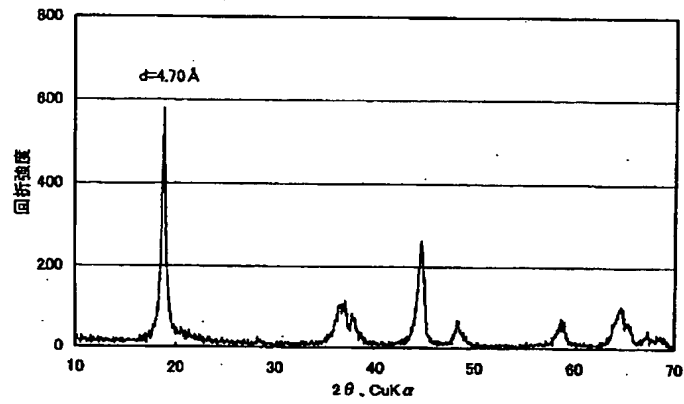
【図8】 実験2において、製造した水和水を含むマグネシウム複合酸化物のTEM写真を示す。

【図9】 実験3において、イオン交換のための反応時間を異ならせて製造したそれぞれのマグネシウム複合酸化物に対して行ったX線回折分析によって得られたそれぞれのXRDパターンを示す。

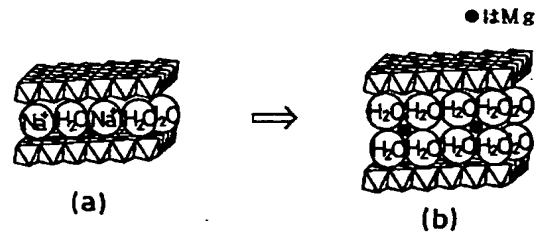
【図3】



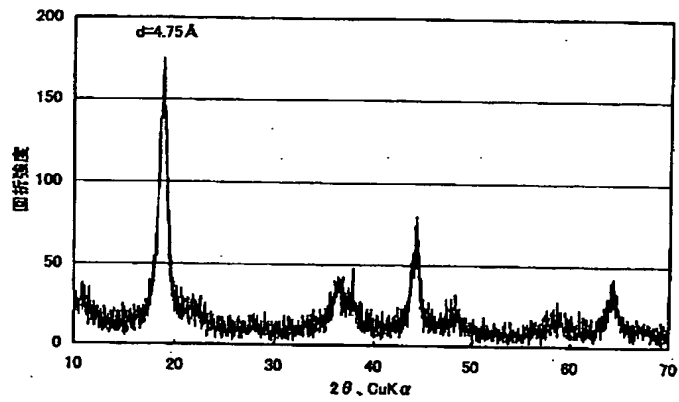
【図 2】



【図 7】



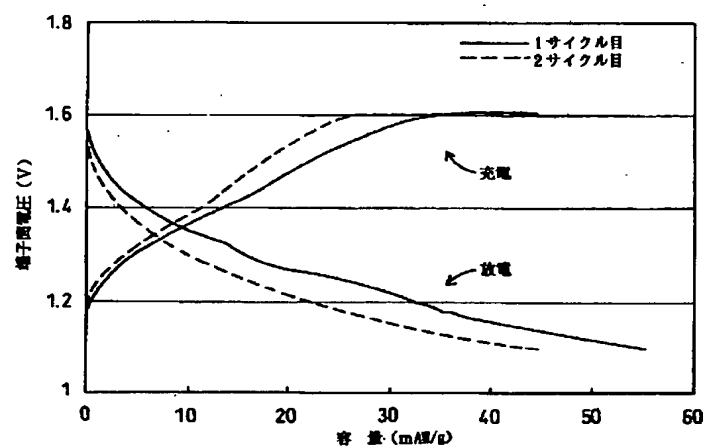
【図 4】



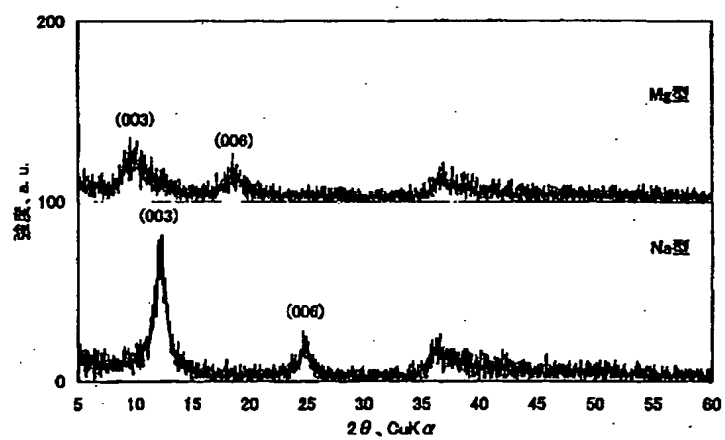
【図 8】



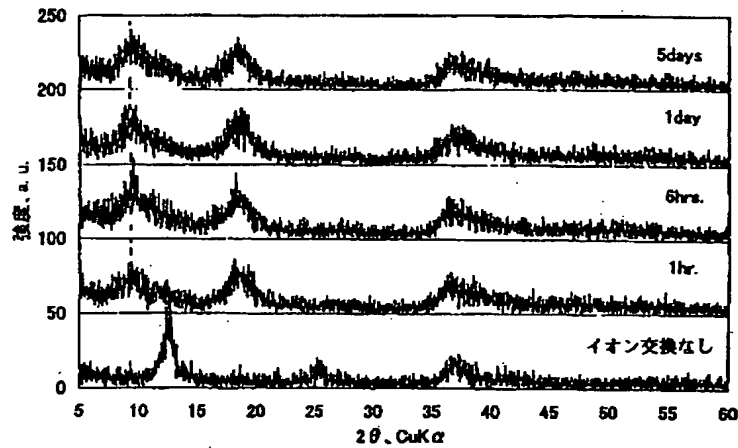
【図5】



【図6】



【図9】



【手続補正書】

【提出日】平成12年12月6日(2000.12.6)

*【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【手続補正1】

【補正内容】

【補正対象書類名】図面

*【図1】

図面代用写真



【手続補正2】

【補正方法】変更

【補正対象書類名】図面

【補正内容】

【補正対象項目名】図3

【図3】

図面代用写真



【手続補正3】

【補正対象書類名】図面

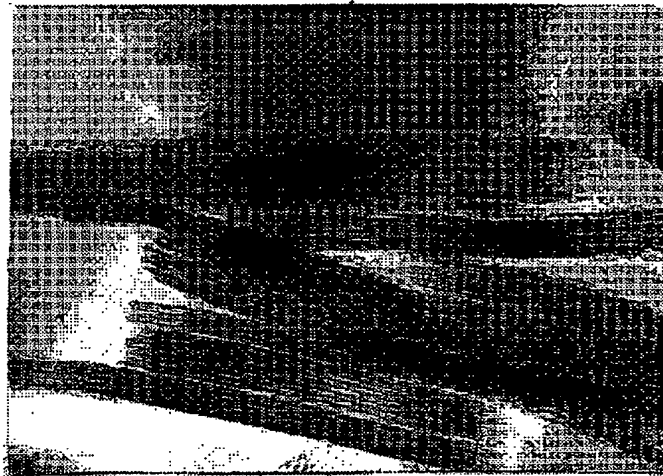
【補正対象項目名】図8

図面代用写真

* 【補正方法】変更

【補正内容】

* 【図8】



フロントページの続き

(72) 発明者 右京 良雄
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 4G002 AA06 AB02 AD02 AE05
4G048 AA04 AA05 AB02 AC06 AD06
AE05
5H029 AJ01 AK03 AL11 AM00 AM02
AM07 CJ02 CJ08 CJ11 DJ16
DJ17 HJ02 HJ14
5H050 AA01 BA08 CA07 CB11 EA08
EA24 EA28 FA17 FA18 GA02
GA10 GA11 HA02 HA14